



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06140068 A**(43) Date of publication of application: **20 . 05 . 94**(51) Int. Cl. **H01M 8/06**  
**C01B 3/48**(21) Application number: **04287472**(22) Date of filing: **26 . 10 . 92**(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**(72) Inventor: **MATSUMURA KAZUO**  
**OKAMURA OSAO****(54) FUEL CELL POWER GENERATING SYSTEM**

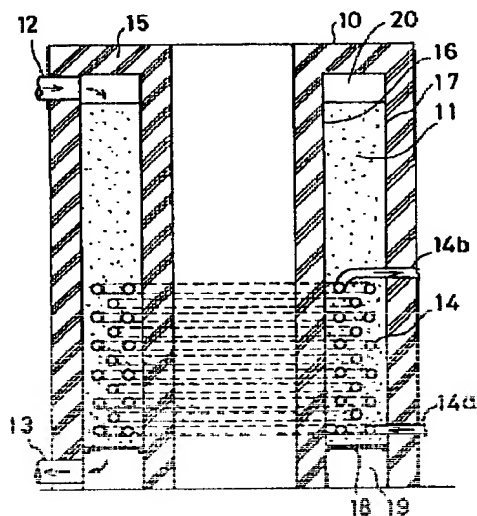
outlet.

**(57) Abstract:**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

**PURPOSE:** To reduce carbon monoxide in transformer outlet gas by raising a temperature of raw material gas entering a shift transformer up to the highest working temperature of catalyst used in reaction while including a temperature rise caused by heat of reaction of shift reaction on the upstream side, and promoting the reaction up to a chemical balance value while lowering a temperature on the downstream side.

**CONSTITUTION:** Raw material gas having CO concentration of 5.1% is supplied from an inlet pipe 12, and a transformer inlet temperature is set at 200°C, and shift reaction at a catalyst layer inlet is made progress rapidly, and a gas temperature is raised. Here, since catalyst is used over a long period of time, a limiting working temperature is set at 250°C, and the inlet temperature is adjusted so as not to exceed this. Thereby, a heat insulating material 15 is arranged around a catalyst layer, and a temperature is lowered gradually by heat radiation. In this way, carbon monoxide concentration in the vicinity where a temperature reaches 250°C is reduced to 1.1% from 5.1% at the catalyst layer inlet, and at the same time, CO concentration is reduced to 0.2-0.5% at a catalyst layer



(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 8/06

C 0 1 B 3/48

識別記号

庁内整理番号

R

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平4-287472

(22)出願日

平成4年(1992)10月26日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 松村 和男

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地

株式会社東芝京浜事業所内

(72)発明者 岡村 長生

神奈川県横浜市鶴見区末広町2-4 東芝

アイテック株式会社内

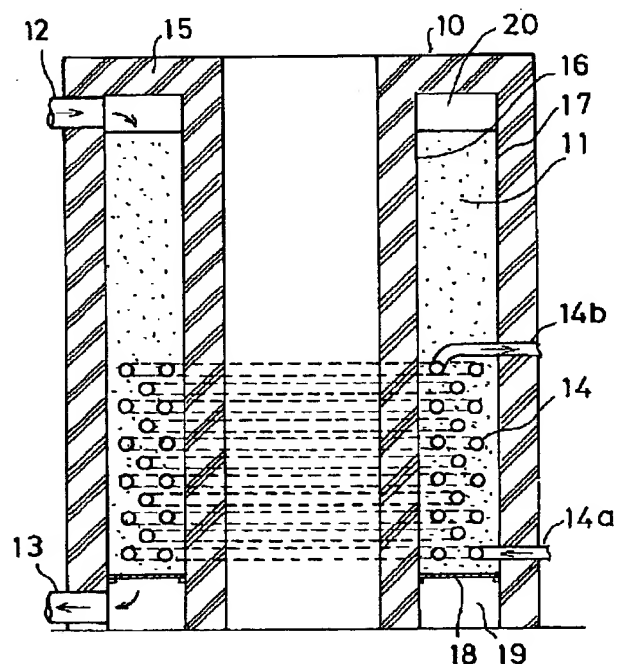
(74)代理人 弁理士 猪股 祥晃

(54)【発明の名称】 燃料電池発電システム

(57)【要約】

【目的】本発明は、改質原料のS/Cを3以下まで下げた燃料電池発電システム等の場合に多量のCO濃度の原料が注入されてもシフト変成器出口のCO濃度を1.0%以下とすることができるシフト変成器をを備えた燃料電池発電システムを提供することにある。

【構成】本発明は、燃料ガスから水素を生成する改質器、一酸化炭素を二酸化炭素に変える一酸化炭素変成装置および電池本体等を含む燃料電池発電システムにおいて、一酸化炭素と水蒸気を含むガスを触媒層に入れて、シフト反応させて水素と二酸化炭素に変える一酸化炭素変成装置のシフト反応触媒層を流れの方向に2つに分けて、上流側は触媒層のみとし、下流側は触媒層に冷却が可能な伝熱管あるいは伝熱壁を設けて冷却し、一酸化炭素変成装置出口ガス中の一酸化炭素を低減する一酸化炭素変成装置を備えているので、改質原料のS/Cを下げ、改質器へ入る改質原料の総量が減らせるので改質器および燃料電池発電システム全体を小形化できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料ガスから水素を生成する改質器、一酸化炭素を二酸化炭素に変える一酸化炭素変成装置および電池本体等を含む燃料電池発電システムにおいて、一酸化炭素と水蒸気を含むガスを触媒層に入れて、シフト反応させて水素と二酸化炭素に変える一酸化炭素変成装置のシフト反応触媒層を流れの方向に2つに分けて、上流側は触媒層のみとし、下流側は触媒層に冷却が可能な伝熱管あるいは伝熱壁を設けて冷却し、一酸化炭素変成器出口ガス中の一酸化炭素を低減する一酸化炭素変成装置を備えたことを特徴とする燃料電池発電システム。

【請求項2】 燃料ガスから水素を生成する改質器、一酸化炭素を二酸化炭素に変える一酸化炭素変成装置および電池本体等を含む燃料電池発電システムにおいて、低温シフト変成器の入口あるいは前段の熱交換器より水蒸気を入れ、電池の燃料極に投入する改質ガスの一酸化炭素を低減する一酸化炭素変成装置を備えたことを特徴とする燃料電池発電システム。

## 【発明の詳細な説明】

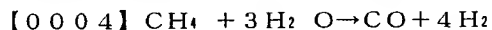
## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一般的な一酸化炭素変成装置の改良に関し、特に燃料電池の燃料極に投入する改質ガスの一酸化炭素を低減する燃料電池発電システムに関する。

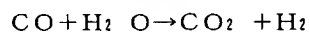
## 【0002】

【従来の技術】燃料電池発電システムは、都市ガス、プロパンガス等の燃料の有している化学エネルギーを電気エネルギーに変換するもので、燃料電池本体および都市ガスやプロパンガス等の燃料から水素を生成する装置、燃料電池本体で発電される直流出力を交流に変換する装置、燃料電池本体の動作や水素生成に適した温度に作動ガスの温度を保つための熱交換器等により構成されている。

【0003】従来の燃料電池発電システムを図6の系統図を参照した説明する。同図において、1は燃料極1a、冷却極1b、空気極1cを備えた燃料電池電池本体、2はシフト変成器、3は改質器、4は脱硫器、5は熱交換器、6はエジェクターである。改質器3は都市ガスなどの燃料より燃料電池に必要な水素を生成する装置であるが、内部に充填された触媒の作用により燃料を以下の反応で水素に変換するものである。



この式から分かるように、改質器3の出口ガスは燃料電池本体1の被毒成分であるCOを多量に含んでいる。これを除去するために改質器3の下流側に一酸化炭素変成装置（以下シフト変成器という）2を設置している。シフト変成器2の中にはシフト変成触媒が充填されており、その触媒層で、



なるシフト反応が行われシフト変成器2の出口でCOを

低下させると同時にH<sub>2</sub>を生成させることができる。

【0005】上記2つの式の反応は可逆反応なので右方向の反応と同時に左方向の反応も進行している。その反応の度合いは混合ガスの反応速度および化学平衡値によって決まる。改質ガスは水素を主成分とするH<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>Oの混合ガスであるが、電池の電極は白金触媒などの貴金属触媒が使用されているため、改質ガスに含まれているCOにより被毒され、活性が低下する。このため電池本体1に入る改質ガスのCO量を1.0%以下にする必要がある。

【0006】ところで、改質器での反応及びシフト変成器での反応では燃料中に水蒸気を添加して反応を行わせている。燃料により水蒸気量は異なるが理論量より多く燃料のモル量で3～4倍の量の水蒸気を添加するのが通例である（燃料と水蒸気量の比はS/Cと呼ばれ、S/C=3～4にしている）。

【0007】従来は、触媒反応のため過剰な水蒸気を投入していたが、燃料電池プラントでは最近排熱として蒸気を取り出したいという要求が出ている。内部で生成した蒸気をできるだけ外部の排熱として取り出したいため内部の反応に必要な蒸気を可能な限り少なくする要求が出てきた。そのため、水蒸気を低減しS/Cを3以下とする案が提案されている。またS/Cを3以下とすることにより改質原料の全流量が少なくなるので改質器を小形化できる。ところが、S/Cを低下させると改質器から出る生成ガス中のCO成分は増加する。また改質器の下流にあるシフト変成器では、シフト反応に寄与する水蒸気が少なくなるためCOが比較的多い状態で平衡に達し、シフト変成器では出口のCO濃度をあまり下げられないという問題があった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するためになされたもので、その目的は改質原料のS/Cを3以下まで下げた燃料電池発電システム等の場合に多量のCO濃度の原料が注入されてもシフト変成器出口のCO濃度を1.0%以下とすることができるシフト変成器を備えた燃料電池発電システムを提供することにある。

## 【0009】

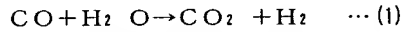
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の請求項1は、燃料ガスから水素を生成する改質器、一酸化炭素を二酸化炭素に変える一酸化炭素変成装置および電池本体等を含む燃料電池発電システムにおいて、一酸化炭素と水蒸気を含むガスを触媒層に入れて、シフト反応させて水素と二酸化炭素に変える一酸化炭素変成装置のシフト反応触媒層を流れの方向に2つに分けて、上流側は触媒層のみとし、下流側は触媒層に冷却が可能な伝熱管あるいは伝熱壁を設けて冷却し、一酸化炭素変成器出口ガス中の一酸化炭素を低減する一酸化炭素変成装置を備えたことを特徴とする。また、請求項

2は、燃料ガスから水素を生成する改質器、一酸化炭素を二酸化炭素に変える一酸化炭素変成装置および電池本体等を含む燃料電池発電システムにおいて、低温シフト変成器の入口あるいは前段の熱交換器より水蒸気を入れ、電池の燃料極に投入する改質ガスの一酸化炭素を低減する一酸化炭素変成装置を備えたことを特徴とする。

#### 【0010】

【作用】本発明の燃料電池発電システムによると、シフト変成器に入った原料ガスは上流側では触媒によって促進されるシフト反応の反応熱による温度の上昇を含めて触媒の使用最高温度まで温度が上昇し、下流側の触媒層では冷却して低温での化学平衡値まで反応を促進させることによりシフト変成器出口ガス中の一酸化炭素を低減する。

【0011】次にこの原理をさらに詳細に説明する。シフト変成器の触媒層中では下記(1)式のシフト反応が進行する。



この反応の反応速度  $v$  は温度上昇とともに増大し、温度\*

$$K_p = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{in}+y} [\text{H}_2]_{\text{in}+y}}{[\text{CO}]_{\text{in}-y} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{in}-y}} \quad \dots (4)$$

ここで、 $\text{CO}_{\text{in}}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_{\text{in}}$ 、 $\text{CO}_2_{\text{in}}$ 、 $\text{H}_2_{\text{in}}$ ：入口モル分率

$y$ ：化学平衡時の反応転化量（モル分率）

【0014】温度が高い方が反応速度が速いので触媒層上流側半分の温度が高い状態では急速に反応が進行し、容易に化学平衡値付近に達して入口COの約80%をCO<sub>2</sub>に変えることができる。ところが、図7に示すよう ※30

$$[\text{CO}]_{\text{in}-y} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{in}+y} [\text{H}_2]_{\text{in}+y}}{K_p [\text{H}_2\text{O}]_{\text{in}-y}} \quad \dots (5)$$

この(5)式より  $[\text{CO}]_{\text{in}-y}$  は  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{in}-y}$  が多いほど小さくできることが分る。したがって、水蒸気をシフト変成器の入口より入れることによりシフト反応が進行し、CO濃度を低くすることができる。

#### 【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例を図を参照して説明する。図1は本発明の一実施例の縦断面図である。同図に示すように、シフト変成器10は同心二重の円筒内壁16と外壁17によって形成される両壁の間に触媒粒子を充填しシフト変成触媒層11を形成する。この触媒層11の上端には空間20を設け、原料ガス入口管12から入った原料ガスを均一に触媒層11に導入する。この触媒層下端は多孔板あるいは金網などで構成する目皿18を設ける。目皿18の下部には空間19を設けて目皿18から出た反応ガスは反応ガス出口管13から流出する。円筒内壁16の内側および外壁17の外側には断熱

\*Tと反応速度  $v$  との間には次の関係が成立する。

$$v = k [\text{CO}]_{\text{in}-x} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{in}-x} \quad \dots (2)$$

$$k = A e^{-E/RT} \quad \dots (3)$$

ここで、 $v$ ：反応速度

$k$ ：反応速度定数

$\text{CO}_{\text{in}}$ ：入口のCOモル分率

$\text{H}_2\text{O}_{\text{in}}$ ：入口のH<sub>2</sub>Oモル分率

$x$ ：反応転化量（モル分率）

$A$ ：頻度因子

$E$ ：活性化エネルギー

$R$ ：気体定数

$T$ ：絶対温度

【0012】一方、平衡定数  $K_p$  は、(4)式で表され、反応の温度とともに変化する。各温度において、平衡定数  $K_p$  は反応の性質によって一定の値を持っており、温度が低いほど大きい。シフト反応の場合の平衡定数  $K_p$  と温度の関係は図7の曲線34で表わされる。

#### 【0013】

【数1】

※に平衡定数  $K_p$  は温度にほぼ反比例するので温度が高いと  $K_p$  は小さくなり、平衡に達してもCOが1%以上残ってしまう。触媒層下流側半分を冷却することによって平衡定数  $K_p$  を大きくすることができ(1)式の反応が右に進み、出口のCO濃度を低下させることができる。

【0015】また、(4)式より(5)式が得られる。

【数2】

材15を設けて変成器全体を保温する。円筒内壁16の内側の断熱材15の内部の空間は他の目的に利用される。

【0017】触媒層11の中央部から下半分に触媒粒子に直接隣接した伝熱冷却管14を設け、これらは内壁16、外壁17と同一円の中心のまわりに円周方向に曲げて形成し、それぞれ一周した後、別の半径の円周管に移して巻いて構成されている。また、冷却ガスあるいは冷却水は冷却管14の下端14aから流入し、上端14bから流出する。

【0018】次に、本実施例の作用について説明する。入口管12よりCO濃度5.1%の原料ガスを入れる。そしてシフト変成器入口温度を200℃にする。この温度と一酸化炭素の濃度の流れ方向の分布を図2に実線30a、31aで示す。また、同様に従来形のシフト変成器の温度と一酸化炭素の濃度の流れ方向を分布を鎖線3

5

0b, 31bで示す。

【0019】触媒層入口でシフト反応は急激に進むため図2に示すように急激に温度が上昇する。しかし、この触媒を長期間使用するため触媒には使用限界温度がある。本触媒は250℃で使用限界温度に達する。この限界温度を超えないように入口温度を調整している。すなわち、触媒層の温度はまわりの断熱材15からの放熱分があつて徐々に温度は低下する。これは従来形と同じで従来形の場合には特性曲線30bで示すように中央から下流では冷却管で触媒層が冷却されるため急激に温度が低下する。触媒層出口では温度が170～210℃になるように冷却媒体流量を調節する。

【0020】本実施例によると、図2に示すように最高温度250℃に達する付近で一酸化炭素濃度は触媒層入口5.1%から1.1%まで減少する。従来式変成器では図2の鎖線31bに示すように、これ以上は低下しないのに対して本実施例の場合には触媒層温度が低下し化学反応平衡値の増加により反応増加するので、これからさらに1%近く減少する(図2の32)。そして触媒層出口ではCO濃度を0.2～0.5%にすることができる。

【0021】図3は本発明の他の実施例の縦断面図である。図1の実施例では冷却管14を設けることによって触媒層下半分を冷却しているのに対して、本実施例では内壁16の内側及び外壁17の外側の、いずれも下半分にそれぞれ内側冷却パス22及び外側冷却パス21を設けて冷却する点がず1の実施例と相違するのみであり、その他の構成は図1の実施例と同一であるので同一部分には同一符号を付してその説明は省略する。なお、21aは外側冷却入口管、21bは外側冷却出口管、22aは内側冷却入口管、22bは内側冷却出口管である。

【0022】本実施例の場合、内壁16の円の径と外壁17の円の径との差はそれ程大きな値ではないが冷却効果はあり、ほぼ図2に示す温度分布が得られることを確認した。また本実施例では上半分の第1の触媒層11aと第2の触媒層11bとを区別し、第1の触媒層11aには高温強度の強い鉄系で構成された触媒粒子を充填し、第2の触媒層11bには低温活性の良い銅系の触媒を使用した例である。

【0023】上述したように、図1及び図3の実施例では、触媒層を2つに分けて下流側の触媒層を冷却することによって入口の原料ガスに多量のCO量が含まれている場合でも十分CO濃度を低下させて出口に取り出すことができる。

【0024】なお、高温と低温の2のシフト変成器の中間に冷却用熱交換器を設けることが考えられるが、この結果は本実施例と同程度の効果が得られる。しかしこの場合には2つのシフト変成器と、さらにこれとは別の熱交換器が必要となるため、燃料電池ではシフト変成器だけで大きなスペースを占めてしまう。したがって、この

6

別々に設置する場合に比べて本発明によると大幅に小形化、コストダウン化が可能になる。

【0025】また、燃料電池のシフト変成器には電気ヒータを入れてスタート時に触媒層を加熱して触媒層が所定の温度になってから燃料電池を起動させて起動時にもシフト変成器に入ってくる原料ガスのCO濃度は十分低減させて出し、燃料電池本体には起動時にもCO濃度を下げた燃料を供給する必要がある。しかし、本実施例を燃料電池に適用する場合、第1触媒層にはヒータを設け(図示していない)、第2触媒層は電池本体の冷却水を熱媒体として使用すると、起動時に加熱することが可能となり、電気ヒータ容量を半減することができる。

【0026】さらに、本発明のシフト変成器は触媒層の下半分の冷却に用いた冷却用熱媒体の得る熱量は、燃料電池定格出力の数%の熱量となるので、これを有効熱量として活用できるという効果がある。

【0027】また、燃料電池発電装置を停止時から起動させる場合、このシフト変成器を加熱してある温度に保たなければならないが、冷却用熱媒体に電池本体の冷却水を使用する本発明は、起動前に冷却管に熱媒体を入れることによってシフト変成器内の触媒層を加熱し、補材動力を削減させることができる。

【0028】図4は本発明のさらに他の実施例の概略系統図である。同図に示すように、本実施例は、図6で示した従来の燃料電池発電システムにおいて水蒸気ライン8と水蒸気噴霧口7とを追加した構成であるので、図6と同一部分には同一符号を付してその説明は省略する。

【0029】本実施例では改質原料のS/Cを2.5にて運転し、エジェクター6の入口から水蒸気ライン8を分岐し、水蒸気噴霧口7より熱交換器5に水蒸気を注入した。改質器3の出口のガス組成は、H<sub>2</sub> 64%, CO 8%, CO<sub>2</sub> 10%, CH<sub>4</sub> 1%, H<sub>2</sub>O 17%であった。熱交換器5より段階的に水蒸気を総流量に対し0～20%添加し、低温シフト変成器のCO量を分析した。その分析結果を図5の曲線33に示す。この曲線33から分かるように、水蒸気0%の時のCO量は1%を超えているのに対し、5%以上の水蒸気を添加することによりCO量は1%以下になる。

【0030】なお、本実施例では水蒸気を熱交換器に注入したが、直接低温シフト変成器に注入しても本実施例と同様な効果が得られた。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の燃料電池発電システムによると、シフト変成器の触媒層下流側に冷却管を配設するかあるいは冷却壁を設け、冷却管または冷却壁で冷却することによりCOを低減することができる、改質器入口の原料ガスのS/Cを下げてシフト変成器の出口で所定の濃度以下に下げることができるので、燃料電池本体に入るCO量が限界値以下に下げることができる。従って燃料電池発電システムの良好な運転

7

が可能となると共にS/Cを下げ、改質器へ入る改質原料の総量が減らせるので改質器およびシステム全体を小型化できるという効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池発電システムに使用したシフト変成器の断面図。

【図2】図1のシフト変成器における温度と一酸化炭素濃度の流れの方向の分布図。

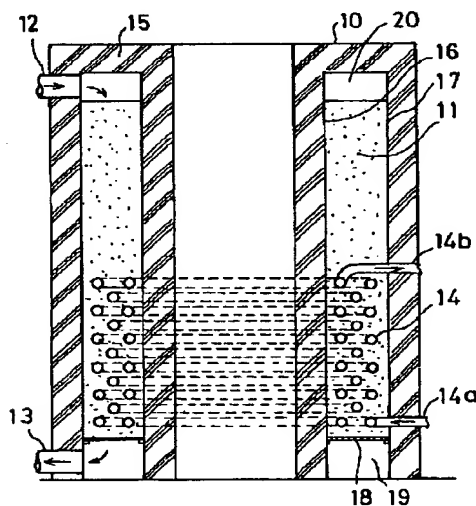
【図3】本発明の燃料電池発電システムに使用した他のシフト変成器の断面図。

【図4】本発明の燃料電池発電システムの概略系統図。

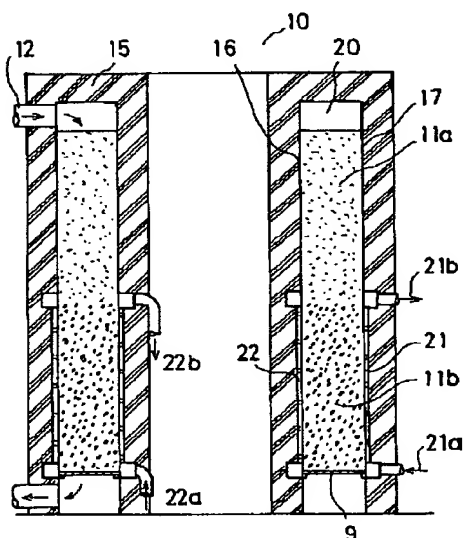
【図5】図4における低温シフト変成器出口のCO量と総流量に対する水蒸気添加量との関係を示す図。

【図6】従来の燃料電池発電システムの概略系統図。

【図1】



【図3】



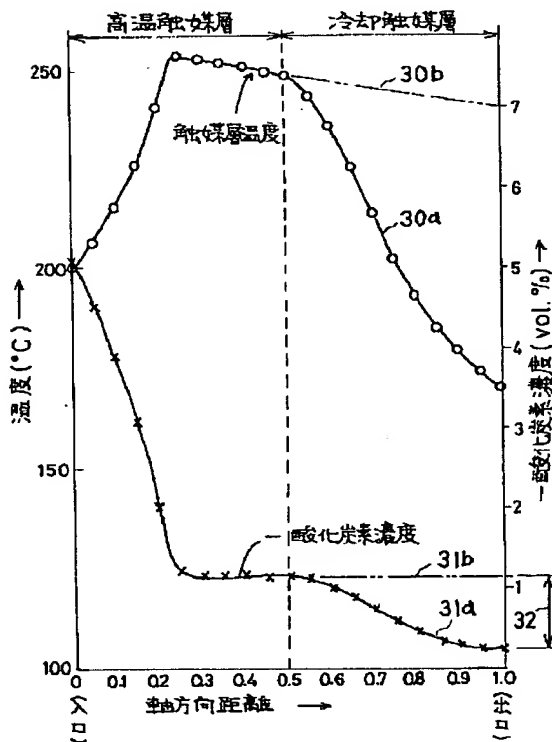
8

【図7】シフト反応の場合の平衡定数Kと温度の関係を示す図。

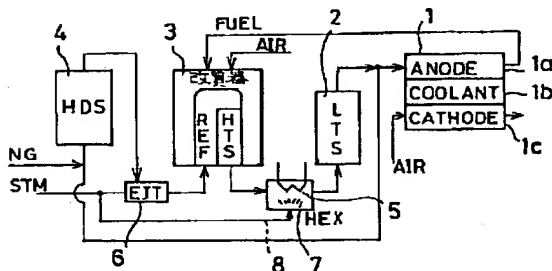
#### 【符号の説明】

1…燃料電池電池本体、1a…燃料極、1b…冷却極、1c…空気極、2…シフト変成器、3…改質器、4…脱硫器、5…熱交換器、6…エジェクター、7…水蒸気噴霧口、8…水蒸気ライン、10…シフト変成器、11…シフト変成触媒、12…改質ガス入口、13…改質ガス出口、14…冷却管、14a…冷却媒体入口、14b…冷却媒体出口、15…断熱材、16…内壁、17…外壁、18…目皿、19、20…空間、21…外側冷却パス、21a…外側冷却入口管、21b…外側冷却出口管、22…内側冷却パス、22a…内側冷却入口管、22b…内側冷却出口管。

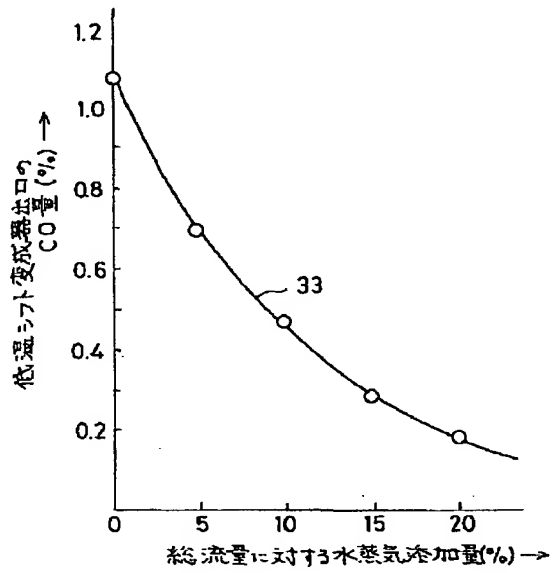
【図2】



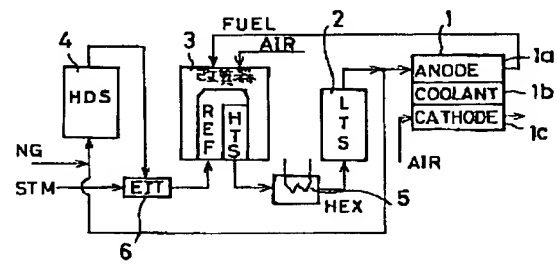
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

